Untersuchungen über die Lichtbrechung einiger Harze

Von

Dr. Justin Greger

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Oktober 1919)

Die Harze, deren warenkundliche Charakteristik, abgesehen von den naturgeschichtlichen Merkmalen, im wesentlichen in ihren physikalischen Eigenschaften (Unlöslichkeit im Wasser, vollständige oder teilweise Löslichkeit in gewissen Medien, wie z. B. Äther, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Chloralhydrat u. a.) begründet ist, haben vermöge ihrer vielseitigen technischen Verwendbarkeit von jeher das Interesse der wissenschaftlichen Forschung erregt. Vieles wurde auf diesem Gebiete geleistet, besonders die Chemie der Harze eingehendst studiert, und doch bilden dieselben auch heute noch ein weites und dankbares Feld wissenschaftlicher Betätigung — für den Chemiker sowohl als auch für den Botaniker.

Da die Harze bekanntlich die Aufstellung einer eigenen Gruppe auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung nicht rechtfertigen, so ist die Beibehaltung des Begriffes »Harze« nur auf rein äußerliche, zum Teil physikalische Merkmale, wie schon eingangs erwähnt wurde, und schließlich auf ihre technische Verwendung begründet, für die Praxis jedenfalls auch vollkommen gerechtfertigt. In ihrer überwiegenden Mehrzahl, wenn nicht durchwegs, sind sie Kolloide. Tschirch[1] hat auf Grund seiner ausgedehnten chemischen Studien eine Einteilung der Harze gegeben, die auf der Analyse der reinen

[1] Tschirch (1906), p. 28 u. f.

Harzkörper,[1] ohne jedoch die Beimengungen einfach zu übergehen, hauptsächlich fußt.

In der Praxis unterscheidet man gewöhnlich:

1. Echte Harze,
2. Gummiharze,
3. Balsame;

oder:

1. Gummiharze,
2. Harze und Balsame, welche weder Zimt- noch Benzoesäure besitzen noch auch durch Zersetzung liefern, und
3. Harze und Balsame, welche diese Säuren besitzen oder durch Zersetzung liefern.[2]

Wiesner gibt nach der Bildungsweise eine weitere Einteilung:[3] Das unter normalen Bedingungen entstehende Harz bezeichnet er als physiologisches, das infolge Verwundung sich bildende und abscheidende als pathologisches Harz.

Eine ähnliche Differenzierung sucht Tschirch[4] aufzustellen durch die Unterscheidung eines primären und eines sekundären Harzflusses: Nach einer Verwundung tritt zuerst das normal gebildete primäre (nach Wiesner physiologische) Harz aus und später als sekundärer Harzfluß das von Wiesner als »pathologisch« bezeichnete Harz. Da die Grenze zwischen diesen beiden Harzflüssen wohl eine sehr unsichere ist — (wann setzt der sekundäre Harzfluß ein?) — so hat diese Einteilung nur einen geringen praktischen Wert.

Wiesner, Bamberger,[5] Tschirch[6] und viele andere Forscher haben besonders in den letzten Dezennien das ganze Gebiet der Harze eingehendst und mit großem Erfolge bearbeitet. Wiesner und Tschirch sowie ihre Schüler wendeten auch der Klärung der rein botanischen Fragen ihr besonderes

---

[1] Tschirch (1906). Unter »Reinharz« versteht Tschirch »den von den begleitenden Beisubstanzen befreiten Harzkörper« (p. 194).

[2] Wiesner (14), p. 232.

[3] Wiesner, l. c., p. 168.

[4] Tschirch (1906), p. 7 und 1188.

[5] L. c.

[6] L. c.

Augenmerk zu; die Beantwortung einer ganzen Reihe von Fragen, betreffend die anatomischen und physiologischen Bedingungen der Harzbildung, wie auch der Systematik (Stammpflanzen), ist vornehmlich ihnen zu danken. Trotzdem harren noch viele Punkte der Aufklärung oder eingehender Studien; es seien nur erwähnt die Harzmetamorphose, Autoxydation, Überwallungsharze, Bestimmung der Stammpflanzen u. a.

Wenn wir heute noch eine ganze Reihe von Harzen haben, deren Provenienz entweder ganz unbekannt oder doch sehr zweifelhaft ist, so trägt an dieser Verwirrung die Nomenklatur, deren Grundlage zum großen Teile die Landes- oder Gebietsnamen der Herkunft bilden, vielfach die Schuld; ja selbst Bezeichnungen, die ganz ausgeschlossen erscheinen, sind gar nicht so selten: z. B. »ägyptischer oder ostindischer Kopal«.

Wiesner hat daher berechtigterweise, speziell für die Kopale, den Vorschlag gemacht, dieselben nach ihren Stammpflanzen zu bezeichnen;[1] ein Vorschlag, der übrigens meines Erachtens auch auf andere Harze auszudehnen wäre, wie z. B. Fichtenharze, Elemi. Naturgemäß kann das nur für Sorten gelten, deren Provenienz einwandfrei geklärt ist. Jedenfalls würde sowohl die Übersicht über die bekannten Sorten sehr gewinnen, andrerseits auch die weitere wissenschaftliche Forschung auf eine breitere Basis gestellt. Allerdings müßte diese Anregung auch vom Handel aufgegriffen und vor allem die wissenschaftlichen Institute mit einwandfreiem Material versehen werden.

Zur Bestimmung von Harzen unbekannter Provenienz wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Vor allem wurde die chemische Analyse herangezogen, die selbstverständlich zur vollkommen einwandfreien Bestimmung gegenwärtig fast die einzige Möglichkeit bietet. Daneben wurden aber auch Versuche unternommen, die Dichte,[2] die Schmelzpunkte,[3] die Löslichkeit[4] und, speziell für die Kopalreihe, die

---

[1] Wiesner (14), p. 354.

[2] Tschirch (1906), p. 10; Wiesner (14), p. 330; Bottler (93).

[3] Tschirch (1906), p. 11; Wiesner (14), p. 332.

[4] Wiesner (14), p. 214; Bottler (93), p. 22.

Härte[1] als Diagnostica zur approximativen Bestimmung zu benützen. Diese Versuche zeigten nun auch, daß eine Unterscheidung einzelner Harze auf Grund solcher Eigenschaften wohl möglich ist; andrerseits traten aber bei verschiedenen Forschern Differenzen hervor, die möglicherweise aus dem oft nicht ganz einwandfreien Untersuchungsmateriale zu erklären sind, besonders wenn es vielleicht ohne genaue Überprüfung verarbeitet wird; und schließlich ist es nicht von der Hand zu weisen, daß die angestellten Versuche ohne Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften der Harze durchgeführt wurden. Daß z. B. die Ermittlung der Dichten oder der Schmelzpunkte je nach der Versuchsanordnung und Methode divergierende Resultate zeitigt, beweisen die Tabellen in Wiesner's »Rohstoffe«[2] bezüglich der Kopale.

Auch vereinzelte Lichtbrechungsbestimmungen wurden durchgeführt,[3] die jedoch in ihrer überwiegenden Mehrzahl für die praktische Anwendung kaum einen brauchbaren Anhaltspunkt liefern, da die zur Ermittlung angewandte Methode nicht mitgeteilt wird. Es wird später gezeigt werden, welchen Einfluß die Temperatur eines Schmelzflusses auf die Lichtbrechung nach der Erstarrung hat. Ob diese Tatsache im Zusammenhange mit der Verflüchtigung von Beimengungen (ätherischen Ölen z. B.) oder mit chemischen Vorgängen steht, vermag ich nicht zu entscheiden. Bei dem speziellen Falle wird noch darauf zurückgekommen werden.

Jedenfalls ist das eine sicher, daß für exakte Resultate und für deren weitere praktische Verwertung nicht nur die genaueste Beobachtung aller Begleitumstände, sondern auch deren Mitteilung ein unerläßliches Erfordernis bildet.

Die den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bildende Ermittlung der Brechungsindices wurde mit der Absicht unternommen, ob nicht auch auf diesem Wege ein brauchbares Hilfsmittel für die Bestimmung von Harzen unbekannter Provenienz gewonnen werden könnte.

---

[1] Wiesner (14), p. 330. — Bottler (93), p. 21.

[2] Wiesner (14), p. 330 und 332.

[3] Landolt-Börnstein (1905), Tabelle 200, p. 635 bis 639. — Beer (53), Tabelle VI, p. 423 bis 425. — Behrens (1908), Tabelle 41, p. 48, 49.

Im speziellen Teile wird darauf noch näher eingegangen werden.

Untersuchungsmethode.

Der Versuch, durch die Vergleichsmethode mittels des Polarisationsmikroskops die Brechungsindices zu bestimmen, scheiterte an dem Umstande, daß in der Mehrzahl der Vergleichsmedien von bekannter Lichtbrechung die Harze ganz oder teilweise in Lösung gehen. Auch die Prismenmethode ergab am Fues-Goniometer keine guten Resultate, da weder das Signal zur Bestimmung des brechenden Winkels noch auch das Spektrum für die Ablenkung einwandfrei einzustellen waren. Wahrscheinlich entstehen infolge der allmählichen oder sozusagen zonenweisen Abkühlung Schlieren oder Spannungsdifferenzen, wodurch die durchgehenden Strahlen mehrfach gebrochen werden. So wurde schließlich der Versuch gemacht, mittels des Refraktometers zum Ziele zu gelangen. Als durch eine Probe sich erwies, daß das Refraktometer bei der Untersuchung genaue Winkelwerte abzulesen gestattet, wurden vorerst die Brechungsindices einiger Harze ermittelt, um zu erfahren, ob überhaupt nennenswerte Unterschiede, welche eine weitere Bearbeitung rechtfertigen konnten, konstatierbar sind. Für diesen Zweck wurden Gummigutt, Dammar, Fichtenharz, Manilaelemi und rotes Acaroid gewählt, also Vertreter der drei Gruppen, wie sie Wiesner[1] aufgestellt hat. Die Berechnung ergab Wertdifferenzen von $n_{Na} = 1 \cdot 54041$ bis $1 \cdot 60315$. Es handelte sich nun um die weitere wichtige Frage, für alle zu untersuchenden Harze möglichst gleichartige Grundbedingungen zu schaffen.

Zu diesem Zwecke wurde vor allem eine Versuchsreihe gemacht, um zu konstatieren, ob die Verflüchtigung von Bestandteilen die Lichtbrechung beeinflußt. Da sich dies, wie später gezeigt werden wird, als sicher erwies, war die Aufgabe die, einen Weg zu finden, um die Verflüchtigung von Beimengungen nach Möglichkeit zu verhindern. Nach mehrfachen Proben erwies sich folgende Methode als zureichend:

[1] Wiesner (14), p. 232.



Das zu untersuchende Harz wurde mittels eines Messers, sofern es nicht schon in einem Bruchstück selbst die Bedingung bot, mit einer zirka 15 mm^2 großen, ebenen Fläche versehen und diese sodann leicht konkav gehöhlt, so daß ein erhöhter Rand entstand. Sodann wurde das Harz mit dieser Fläche auf eine geschliffene (am besten dünne) Glasplatte (Deckglas) gesetzt und vorsichtig erwärmt; bereits vor dem allgemeinen Eintreten der Schmelztemperatur wird durch den Rand ein Abschluß gebildet — der Schmelzpunkt wird hier am frühesten erreicht — und dadurch das Entweichen der flüchtigen Bestandteile verhindert. Beginnt nun das Harz auch in dem so gebildeten Hohlraume zu schmelzen, so wird es fest gegen die Glasplatte angedrückt und das ganze Präparat sich selbst überlassen. In sehr kurzer Zeit erfolgt die Abkühlung und das dünne Glas springt in den meisten Fällen von selbst ab. Das Harz zeigt eine vollkommen gleichmäßig spiegelnde Fläche, die Grenzkurve im Refraktometer ist scharf.

Nach diesem Vorgange wird sich also der Brechungsindex ungefähr auf den Schmelzpunkt des betreffenden Harzes beziehen.

Die Bestimmung der Brechungsindices wurde mittels eines Krystallrefraktometers von Zeis[1] vorgenommen. Als Vergleichsflüssigkeit diente Thoulet'sche Lösung[2] vom Brechungsexponenten 1·71813, als Lichtquelle Natriumlicht.

Bei der Zugrundelegung der Grenzwinkel für die Berechnung der Brechungsexponenten wurde so vorgegangen, daß mindestens drei Ablesungen gemacht und daraus das Mittel gezogen wurde. Größere Differenzen als 3′ kamen übrigens nicht vor; da dadurch aber erst die vierte Dezimale beeinflußt wird, hätten sie auch vernachlässigt werden können.

---

[1] Beschreibung und Abbildung siehe P. Groth: Physikalische Krystallographie. 4. Aufl. Leipzig 1905, p. 704 bis 709.

[2] Kaliumquecksilberjodidlösung. Näheres siehe Rosenbusch-Wülfing, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. 1. Hälfte. Stuttgart 1904, p. 38, 39.

Spezieller Teil.

Die Lichtbrechungsindices der untersuchten Harze.

In der Reihenfolge habe ich mich an Wiesner (Rohstoffe[1]) gehalten. Die Indices beziehen sich auf Na-Licht, $t = 18°$ C.

I. Gummiharze.

1. Gummigutt .... 1·60315

Galbanum und Ammoniakgummi gaben trotz wiederholter sorgfältiger Versuche keine scharfen Grenzkurven.

II. Harze, welche weder Zimt- noch Benzoesäue führen und diese beiden Körper auch nicht durch Zersetzung liefern.

2. Fichtenharz:
   a) Natürliches .... 1·55184
   b) Waldweihrauch .... 1·54868
   c) Burgunder Pech .... 1·54868
   d) Weißpech (Wasserharz) .... 1·55979
3. Elemi:
   a) Manilaelemi .... 1·55872
   b) Mexikanisches Elemi .... 1·52554
   c) Brasilianisches (Protium-) Elemi .... 1·55341
4. Mastix:
   a) Bombaymastix .... 1·53917
   b) Chiosmastix .... 1·55027
5. Sandarak .... 1·54092
6. Dammar .... 1·54041
7. Kopale:
   a) Sansibarkopal
      Baumkopal .... 1·55466
      Gegraben unreif .... 1·56011
      Gegraben reif .... 1·57638
   b) Mozambiquekopal? .... 1·54977
   c) Inhambanekopal von *Copaifera Gorskiana* 1·54378

[1] Wiesner (14), p. 232.

d) Sierra Leonekopal
jung . . . . 1·54251
Kieselkopal . . . . 1·55057
e) Loangokopal . . . . 1·54490
f) Angolakopal (rot) . . . . 1·54789
g) Benguellakopal (gelb) . . . . 1·54410
h) Kamerunkopal . . . . 1·53180
i) Kaurikopal
Neuseeland — . . . . 1·53996
Neukaledonien — . . . . 1·54568
j) Manilakopal
hart . . . . 1·53259
weich . . . . 1·54060
k) Brasilianischer (südamerikanischer) Kopal
von *Hymenaea Courbaril* . . . . 1·52659
von *Hymenaea stilbocarpa* . . . . 1·54441
8. Guajakharz . . . . 1·61480
9. Gummilack (Stocklack) . . . . 1·54852

III. Harze, welche Zimt- oder Benzoesäure führen oder durch Zersetzung liefern.

10. Benzoe:
Siam — . . . . 1·54916
Sumatra — . . . . 1·53677
11. Drachenblut . . . . 1·67093
12. Xanthorrhoeaharz:
Rotes Acaroidharz . . . . 1·66210
Gelbes Acaroidharz . . . . 1·65551
(13.) Olibanum . . . . 1·53195
(14.) Harz von *Houmirium floribundum* (Umiriharz) . . . . 1·53437

Zwecks Überprüfung der Verläßlichkeit der angewandten Methode wurden einige Kontrollmessungen durchgeführt, und zwar mit neuen Proben des gleichen Materials. Es ergaben sich beispielsweise folgende Winkelwerte:

Für rotes Acaroidharz:

1. Messung....	61°	32′
	61	34
	61	33
Kontrolle......	61°	35′
	61	33

Für Olibanum:

1. Messung....	54°	8′
	54	10
	54	7
Kontrolle......	54°	10′
	54	7

Auf gleiche Weise wurden noch Sandarak, Gelbbenguellakopal und Mastix nachgeprüft.

Bei Zusammenziehung der gewonnenen Resultate bietet sich nun (Indices steigend) folgendes Bild:

Elemiharze......	1·52554	bis	1·55872
Kopale...........	1·52659	bis	1·57638
Olibanum			1·53195
Umiriharz			1·53437
Benzoe..........	1·53677	bis	1·54916
Mastix...........	1·53917	bis	1·55027
Dammar			1·54041
Sandarak			1·54092
Gummilack			1·54852
Fichtenharz......	1·54552	bis	1·55979
Gummigutt			1·60315
Guajakharz			1·61480
Xanthorrhoeaharz	1·65551	bis	1·66210
Drachenblut			1·67093

Vor allem fällt sofort ins Auge die Gruppe mit den Brechungsindices 1·60 und höher. Sie hebt sich auffallend gegen die übrige Reihe ab und ist auch durch Indices ausgezeichnet, welche sich scharf gegeneinander abgrenzen, also gut charakterisierte Sorten kennzeichnen.

Unter $n_{Na} = 1 \cdot 530$ gehen nur mexikanisches Elemi und brasilianischer Kopal von *Hymenaea Courbaril.*

$n_{Na} = 1 \cdot 550$ bis $1 \cdot 60$: Fichtenharze, Chiosmastix, Manila- und Protiumelemi sowie einige Kopale.

Zwischen 1·530 und 1·550 liegt nun die Mehrzahl der untersuchten Harze: Kopale, Elemi, Benzoe, Fichtenharze, Gummilack, Umiriharz, Olibanum, Sandarak, Dammar.

Bei Berücksichtigung der Brechungsindices im Verein mit den sonstigen charakteristischen Eigenschaften wird es wohl meist gelingen, auch bei der letzten Gruppe nahe an die Grenze der richtigen Bestimmung zu gelangen. Auf jeden Fall sind für die nachfolgende chemische Untersuchung Anhaltspunkte gewonnen, welche auf spezielle Untersuchungsmethoden hinweisen und damit den Kreis der Untersuchungsmöglichkeiten bedeutend verengern.

Um nun den Einfluß der flüchtigen Beimengungen auf die Lichtbrechung zu prüfen, wurde folgender Versuch gemacht: Im Thermostaten wurde Dammar auf 80° C. erwärmt und sodann an die Glasplatte angepreßt. Hierauf wurde von demselben Material in der Eprouvette ein Teil auf 160°, der Rest auf 200° erhitzt und auf die (gleichfalls erhitzte) Glasplatte gegossen. Derselbe Versuch wurde mit Manilaelemi vorgenommen, und zwar für die Temperaturen 135°, 150°, 200°. Die Ergebnisse sind folgende:

Für Dammar:

t	n_{Na}		
80° . . .	1·54511		
		Differenz 0·00931	
160° . . .	1·53580		0·01786
		Differenz 0·00855	
200° . . .	1·52725		

Für Manilaelemi:

t	n_{Na}		
135° . . .	1·54044		
		Differenz 0·00128	
150° . . .	1·53916		0·00624
		Differenz 0·00496	
200° . . .	1·53420		

Berücksichtigt man nun die bei möglichster Vermeidung von Verflüchtigungen festgestellten Brechungsindices sowie die Schmelzpunkte, so ergeben sich folgende Differenzen:

Dammar:

Brechungsindex beim Schmelzpunkte (zirka 150°)...	1·54041
Brechungsindex bei 200°	1·52725
Differenz...	0·01316

Manilaelemi:

Brechungsindex bei zirka 120°	1·55872
Brechungsindex bei 200°	1·53420
Differenz...	0·02452

Da der Gehalt an ätherischen Ölen bei Dammar nur gering, bei Elemi aber höher ist (bis 30 %), ließe sich aus diesem Versuche ein Schluß darauf ziehen, daß die Anwesenheit, beziehungsweise die Verflüchtigung von ätherischen Ölen den Brechungsindex wenigstens mitbeeinflußt. Ob aber doch nicht auch andere Ursachen diese Erscheinung hervorrufen, soll damit keineswegs abgewiesen sein. Sicher ist das eine, daß der Brechungsindex durch die Temperatur innerhalb weiter Grenzen verschoben wird.

Nach der den vorliegenden Ermittlungen zugrunde gelegten Methode müßte nun zu erwarten sein, daß die Brechungsindices in Korrelation zum Schmelzpunkt des betreffenden Harzes stehen, und zwar mehr zu den unteren Schmelzpunkten, wie sie von Bamberger und Riedel für die Kopale ermittelt wurden,[1] weil auch bei der Herstellung der Refraktionsflächen das Entweichen von flüchtigen Bestandteilen tunlichst verhindert wurde. Die Gegenüberstellung zeigt nun auch ganz deutlich diese Beziehungen: Je höher der Schmelzpunkt, um so höher der Brechungsindex.

---

[1] Wiesner (14), p. 332 (Originaluntersuchungen).

	Oberer Schmelzpunkt	n_{Na}
Brasilianischer Kopal von *Hymenaea Courbaril*	115°	1·52659
Kamerunkopal	110—120	1·53180
Manilakopal hart	120	1·53259
Kaurikopal	115—140	1·53996—1·54568
Gelbbenguellakopal	156—158	1·54410
Sansibarkopal	160—360	1·55466—1·57638

	Unterer Schmelzpunkt	n_{Na}
Brasilianischer Kopal von *Hymenaea Courbaril*	77°	1·52659
Kamerunkopal	96	1·53180
Manilakopal hart	103	1·53259
Gelbbenguellakopal	106—108	1·54410
Kaurikopal	111	1·53996—1·54568
Angolakopal	125	1·54789
Sansibarkopal	139—158	1·55466—1·57638

Dagegen zeigt ein Vergleich mit den Ermittlungen anderer Autoren nicht die volle Übereinstimmung, ein Umstand, der, wie bereits früher erwähnt, daraus zu erklären ist, daß die speziellen Eigenschaften der Harze nicht mit der durchaus notwendigen Sorgfalt in Rücksicht gezogen wurden.

	Schmelzpunkt	n_{Na}
Siam Benzoe	75°	1·54916
Sumatra Benzoe	89—90	1·53677
Guajakharz	95	1·61480
Brasilianischer Kopal von *Hymenaea Courbaril*	95	1·52659

	Schmelzpunkt	n_{Na}
Mastix	100—120°	1·53917—1·55027
Kamerunkopal	108	1·53180
Manilakopal weich	115	1·54060
Elemi	120	1·52554—1·55341
Manilakopal hart	135	1·53259
Gummilack	140	1·54852
Dammar	150	1·54041
Kaurikopal	140—170	1·53996—1·54568
Gelbbenguellakopal	170	1·54410
Sierra Leonekopal jung	185	1·54251
Sierra Leone(Kiesel-)kopal	220	1·55057
Rotangolakopal	245	1·54789
Inhambanekopal	260	1·54378
Sansibarkopal	259—265	1·55466—1·57638

Wir sehen, daß sich hier nicht einmal eine annähernde Beziehung finden läßt.

Dieselbe Erfahrung wie mit den Schmelzpunkten kann man auch durch eine Gegenüberstellung zu den von Wiesner[1] und Bottler[2] aufgestellten Härteskalen der Kopale machen: Mit dem Härtegrad steigt der Brechungsindex. Beginnend mit dem härtesten Kopal sind die Reihen folgende:

Nach Wiesner:

1. Sansibarkopal.
2. Mozambiquekopal.
3. Kieselkopal (Sierra Leone-).
4. Gabonkopal.
5. Angolakopal.
6. Benguellakopal.
7. Kauri- und Manilakopal.
8. Südamerikanischer Kopal.

Nach Bottler:

1. Sansibarkopal.
2. Rotangolakopal.
3. Kieselkopal.
4. Gelbbenguellakopal.
5. Kongokopal.
6. Manilakopal.
7. Weißangolakopal.
8. Kaurikopal.
9. Brasilianischer Kopal.

[1] Wiesner (14), p. 330.

[2] Bottler (93), p. 21.

Nach Wiesner		Nach Bottler	
Sansibar —	1·55466—1·57638	Sansibar —	1·55466—1·57638
Kiesel —	1·55057	Angola —	1·54789
Angola —	1·54789	Kiesel —	1·55057
Benguella —	1·54410	Gelbbenguella	1·54410
Kauri — }	1·53996—1·54568	Kauri —	1·53996—1·54568
Manila — }	1·53259	Manila —	1·53259
Südamerikanischer —	1·52659—1·54441	Brasilianischer —	1·52659—1·54441

Daß die Brechungsexponenten in enger Beziehung zu jenen Dichten stehen, welche von Meichl und Stingl[1] für die nicht evakuierten Kopale ermittelt wurden, ist aus der Versuchsanordnung leicht erklärlich. Auch hier zeigt sich wieder: Je größer das spezifische Gewicht, um so höher der Brechungsindex.

	Dichte vor dem Evakuieren	n_{Na}
Brasilianischer Kopal..........	1·018	1·52659—1·54441
Kaurikopal....................	1·050	1·53996—1·54568
Manilakopal	1·062	1·53259—1·54060
Angolakopal	1·064	1·54789
Sansibarkopal	1·067	1·55466—1·57638

Dagegen steht die Dichte evakuierter Harze nur in einem sehr lockeren Zusammenhange mit den Brechungsindices:

[1] Wiesner (14), p. 329, 330.

	Dichte nach dem Evakuieren	n_{Na}
Sierra Leonekopal, jung	1·060	1·54251
Loangokopal	1·064	1·54490
Sansibarkopal	1·068	1·55466—1·57638
Mozambiquekopal (?)	1·069	1·54077
Kamerunkopal	1·080	1·53180
Angolakopal	1·081	1·54789
Brasilianischer Kopal	1·082	1·52659—1·54441
Kaurikopal	1·115	1·53996—1·54568
Sumatrabenzoe	1·120—1·153	1·53677
Manilakopal	1·121	1·54259
Gummilack	1·139	1·54852
Siambenzoe	1·150—1·171	1·54916
Gummigutt	1·20	1·60315
Guajakharz	1·22	1·61480
Drachenblut	1·27	1·67093

Ein Vergleich der Brechungsindices mit der von Bottler[1] aufgestellten Löslichkeitsskala beweist, daß der Brechungsindex um so höher ist, je schneller löslich der betreffende Kopal. Bottler stellte folgende Reihe auf:

1. Weißangola (am löslichsten), 2. Manilakopal, 3. Kaurikopal, 4. Kongokopal, 5. Sierra Leonekopal, 6. *Hymenaea*-Kopal *B*, 7. Gelbbenguellakopal, 8. *Hymenaea*-Kopal *A*, 9. Rotangola, 10. Weißbenguella, 11. Kieselkopal, 12. Sansibarkopal.

Manila —	1·53259—1·54060
Kauri —	1·53996—1·54568
Sierra Leone —	1·54251
Hymenaea — B	1·54441
Gelbbenguella	1·54410
Rotangola —	1·54789
Kiesel —	1·55057
Sansibar —	1·55466—1·57638

[1] Bottler (93), p. 22.

Schließlich sei noch eine Übersichtstabelle der physikalischen Eigenschaften von jenen Harzen, welche auf ihre Lichtbrechung untersucht wurden, zum leichteren Vergleiche gegeben:

Übersichtstabelle der physikalischen Eigenschaften einiger Harze.

Erklärung der Abkürzungen:

B. = Bottler, Bi. = Biltz, Bn. = Brisson, Br. = Brandes, D. = Dieterich, F. = Flückiger, H. = Hager, J. = Johnston, L. = Linsbauer, Lu. = Lucanus, M. = Mayr, P. = Pfaff, Sch. = Schrötter, W. = Wiesner.

Die Bezifferung der Härten bezieht sich auf die Reihenfolge in den von Wiesner und Bottler aufgestellten Skalen.

Benennung des Harzes	Härte		Dichte (W.)		Schmelzpunkt (W.)		n_{Na}
	W.	B.	evakuiert	nicht evakuiert	oberer	unterer	
Xanthorrhoea, Acaroid, rotes	.	.	.	.	.	.	1·66210
Xanthorrhoea, Acaroid, gelbes	.	.	.	.	.	.	1·65551
Benzoe, Siam	.	.	1·150 bis 1·171	.	75°		1·54916
Benzoe, Sumatra	.	.	1·120 bis 1·154	.	80°—90°		1·53677
Dammar	weicher als die Kopale, härter als Kolophonium		1·04–1·05 (Bi.) 1·06 (Lu.) 1·123 (Br.) 1·056 (Sch.)		150°		1·54041
Drachenblut	.	.	zirka 1·27	.	.	.	1·67093

Benennung des Harzes	Härte		Dichte (W.)		Schmelzpunkt (W.)		n_{Na}
	W.	B.	evakuiert	nicht evakuiert	oberer	unterer	
Brasilianisches (Protium-) Elemi							1·55341
Manila	Geringer als Kolophonium		1·018 (Bn.) 1·083 (P.) 1·055 (Sch.)		120°		1·55872
Mexikanisches							1·52554
Natürliches							1·55184
Überwallungs-			Für Kolophonium:				1·54552
Waldweihrauch	.	.	1·094 (M.)				1·54868
Burgunder Pech			1·071—1·083 (D.)		90°—100° (F.)		1·54868
Weißpech			1·07 bis 1·09				1·55979
Gummigutt	.	.	zirka 1·20	.	.	.	1·60315
Guajak	.	.	1·22	.	95° (F.)		1·61480
Angola rot	5	2	1·968 (Bn.) 1·081	1·064	245° (Bn.) 315° (B.)	125°	1·54789
Benguella gelb	6	4	1·065 (B.) 1·062 bis 1·081		170° (Bn.) 180° (B.) 156° bis 158°	106° bis 198°	1·54410

Benennung des Harzes			Härte		Dichte (W.)		Schmelzpunkt (W.)		n_{Na}
			W.	B.	evakuiert	nicht evakuiert	oberer	unterer	
Kopale	Brasilianischer	von *Hymenaea Courbaril*	8	9	1·070 (B.) 1·082	1·018	95° (Bn.) 90° (B.) 115°	77°	1·5265
		von *Hymenaea stilbocarpa*	.	.	.	.	.	.	1·5444
	Inhambane von *Copaifera Gorskiana*		.	.	.	.	260°		1·5437
	Kamerun		wie Steinsalz		1·08	.	108° (Bn.) 110° bis 120°	96°	1·5318
	Kauri	Neuseeland	7	8	1·0456 (B.) 1·115	1·050	140°—179° (Bn.) 150° (B.)		1·6399
		Neukaledonien	.	.	.	.	115° bis 140°	111°	1·5456
	Loango		.	.	1·064	.	.	.	1·5449
	Manila	hart	7	6	1·069 (B.) 1·121	1·062	135° (Bn.) 145° (B.) 120°	103°	1·5325
		weich	.	.	1·111 (B.)		115°		1·5406
	Mozambique		2	.	1·069	.	.	.	1·5407
	Sierra Leone	jung	8	.	1·064 (B.) 1·06	.	195° (B.) 185° (Bn.)		1·5425
		Kiesel-	3	3	1·067 (B.) 1·09	.	230° (B.) 220° (Bn.)		1·5505

[B]enennung des Harzes		Härte W.	Härte B.	Dichte (W.) evakuiert	Dichte (W.) nicht evakuiert	Schmelzpunkt (W.) oberer	Schmelzpunkt (W.) unterer	n_{Na}
Sansibar	Baumkopal	1	1	1·0621 (B.)		275° (B.) 259°—265° (Bn.)		1·55466
Sansibar	Gegraben unreif	1	1	1·068	1·067	169°	139°	1·56011
Sansibar	Gegraben reif	1	1			340° bis 360°	158°	1·57638
Bombay		Zwischen Dammar und Sandarak		1·04 (Sch.) 1·07 (Bn.)		100° (J.) 105°—120° (Sch.) 108° (F.)		1·53917
Chios (Insel Scio)		Zwischen Dammar und Sandarak		1·04 (Sch.) 1·07 (Bn.)		100° (J.) 105°—120° (Sch.) 108° (F.)		1·55027
Olibanum		.	.	.	.	.	.	1·53195
Sandarak		?	.	1·05 (P.) 1·966 (F.) 1·078 bis 1·088 (H.) 1·07 (L.) 1·092 (Bn.)		135° (F.)		1·54092
Stocklack		Zwischen Frauencis und Steinsalz		1·139	.	.	.	1·54852
Umiri von *Houmirium floribundum*		.	.	.	.	.	.	1·53437

Die untersuchten Harze stammen aus der Sammlung der Lehrkanzel für Botanik, Warenkunde und technische Mikroskopie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.

Zum Schlusse erübrigt mir noch, vor allem dem Vorstand der genannten Lehrkanzel, Herrn Prof. Dr. Fridolin Krasser, für die Anregung zu Harzuntersuchungen, sowie dem Herrn Privatdozenten Dr. O. Grosspietsch für die mannigfachen Ratschläge gelegentlich der Vorarbeiten herzlichst zu danken.

Für die Bewilligung zur Benützung der optischen Instrumente, besonders des Krystallrefraktometers — es ist das einzige derartige Instrument in Prag — bin ich Herrn Prof. Dr. F. Slavik, und für die bereitwillige Unterstützung Herrn Prof. Dr. B. Ježek zu großem Danke verpflichtet.

Zusammenfassend ergeben sich aus der vorliegenden Arbeit folgende Resultate:

1. Die Brechungsindices der untersuchten Harze bewegen sich (annähernd bezogen auf ihre Schmelzpunkte) bei Natriumlicht und einer Temperatur von 18° C. zwischen 1·525 und 1·670.

2. Durch die Temperatur und die damit in Zusammenhang stehende Verflüchtigung von Beimengungen, vielleicht auch durch Umlagerungen, wird die Lichtbrechung wesentlich beeinflußt.

3. Die Brechungsindices stehen in direktem Verhältnis zu den unter gleichen Bedingungen ermittelten Schmelzpunkten, Härten, Dichten und der Löslichkeit.

4. Die Brechungsexponenten gestatten zum Teil schon an und für sich eine sichere oder annähernde Bestimmung der betreffenden Harze, andrerseits mit Berücksichtigung der übrigen bezüglichen physikalischen Eigenschaften. Die Richtungen der chemischen Untersuchung können dadurch auf enge Grenzen beschränkt werden.

Literaturnachweis.

Beer A. (53). Einleitung in die höhere Optik. Braunschweig 1853.

Behrens W. (08). Tabellen zum Gebrauche bei mikroskopischen Arbeiten. Leipzig 1908.

Bottler M. (93), Über physikalische Eigenschaften der Kopale (Dingler's polytechnisches Journal, 288), 1893.

Flückiger F. A. (91), Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. Berlin 1891.

Landolt-Börnstein (05), Physikalisch-chemische Tabellen. 3. Aufl. Berlin 1905.

Molisch H. (13), Mikrochemie der Pflanze. Jena 1913.

Ostwald Wo. (12), Grundriß der Kolloidchemie. Dresden 1912.

Tschirch A. (06), Die Harze und die Harzbehälter mit Einschluß der Milchsäfte. Leipzig 1906.

Wiesner J. v. (14), Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 1. Bd., 2. Abschnitt: Harze, von J. Wiesner und M. Bamberger. 3. Aufl. Leipzig und Berlin 1914.